

文章编号: 0529-6579 (1999) 02-0056-04

ZSM-5 沸石膜的气体分离特性^{*}

李玉光, 彭长庚, 蒋卫中

(中山大学 化学与化学工程学院, 广东 广州 510275)

摘 要: 采用预吸附溶胶和重复晶化工艺, 在多孔不锈钢管外表面制备了 ZSM-5 分子筛膜。SEM 观察表明, 膜层晶体紧密地相互交联, 厚度约 25 μm , H_2 对 N_2 , O_2 和 CO_2 的分离系数分别是 4.48, 4.27 和 5.13, 明显超过 Knudsen 扩散理论选择性数值, 而且这些分离系数的差别表明所制备的分子筛膜具有分子筛分效应。

关键词: 无机膜; 膜反应器; 沸石膜

中图分类号: O 611.4 **文献标识码:** A

分子筛具有独特的孔结构和良好的催化特性, 是实现分子水平分离和膜催化的良好膜反应器材料。最理想的分子筛膜是单晶分子筛膜, 它的气体渗透特性仅由晶孔结构决定。但是, 传统的分子筛水热合成方法得到的仅是有限尺寸的晶体, 因此, 目前制备的分子筛膜是晶体相互交联的分子筛膜^[1~3]。显然, 晶体相互交联程度将显著影响分子筛膜的性能。本工作采用预吸附溶胶的方法^[4], 适当改变溶胶组成, 在多孔不锈钢管外表面制备了致密的 ZSM-5 分子筛膜, 气体渗透特性测定表明, 这些膜具有分子筛分特性。

1 实 验

1.1 材料、试剂及膜制备

多孔不锈钢管是国防工业部某研究所的产品, 内外直径分别为 16.2 mm 和 18 mm, 使用前经酸碱清洗, 并于 540 $^{\circ}\text{C}$ 温度下灼烧, 再用无离子水充分清洗。

所用试剂和制备工艺参照文献 [4]。合成溶胶基本组成按 $r(\text{SiO}_2) : r(\text{Al}_2\text{O}_3) : r(\text{Na}_2\text{O}) : r(n\text{-propylamine}) : r(\text{H}_2\text{O}) = 112 : 1.0 : 19.3 : 20.4 : 3\ 900$ 。不锈钢管在一定的真空度条件下吸附溶胶后, 在 453 K 温度下进行晶化。

1.2 分子筛膜的表征

XRD (D/max-3A 衍射仪) 用于识别晶体类型, SEM (日立 S-520 扫描仪) 用于观察膜的形态, EPMA (电子探针微分析) 用于测定膜横截面组分分布。

1.3 分子筛膜传递特性测定

气体渗透特性是膜质量最有效的直接考察。本工作采用 H_2 , N_2 , O_2 和 CO_2 作为探针

^{*} 基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (29236150-02)

收稿日期: 1998-03-11 作者简介: 李玉光, 男, 1942 年生, 教授, 博士生导师。

分子, 考察膜的传递特征.

2 结果与讨论

2.1 ZSM-5 分子筛膜及其形态

基质管的 XRD 图谱在 $2\theta=37.1^\circ, 43.2^\circ, 44.4^\circ$ 和 51.8° 有 4 个强峰, 分别对应于 NiO_2 和 Ni, 表明基质含大量镍组分. 复合膜的 XRD 图谱在 $2\theta=7.9^\circ, 8.9^\circ$ 和 23.1° 出现了 ZSM-5 分子筛特性峰, 重复合成 3 次的复合膜, ZSM-5 的特性峰显著增强, 基质特性峰显著减弱, 表明分子筛膜随合成次数增加而增厚.

SEM 照片显示, 分子筛晶体很好地相互交联, 重复晶化提高了膜的致密性, 同时, 膜厚度随之增加. 图 1 (a, b) 是经 3 次重复合成的复合膜的外表面和横截面的 SEM 照片. 可以看到, 这种膜是由分子筛晶体紧密交联形成的致密膜层, 而且晶体在基质孔中生成. 横截面的 EPMA 图谱 (图 2) 显示, 从基质管外表面至内表面, Si 和 Al 的质量逐渐减小, 在基质 $\sim 50 \mu\text{m}$ 处, Si 和 Al 的质量接近 0, 这一结果进一步表明 ZSM-5 晶体渗入基质中.

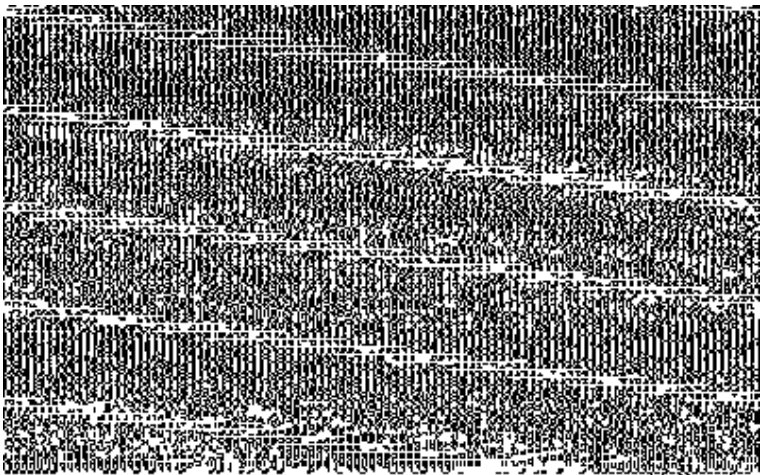


图 1 经 3 次重复合成的复合膜 SEM 照片

Fig 1 SEM micrograph of sample 3

(a) 外表面; (b) 横截面

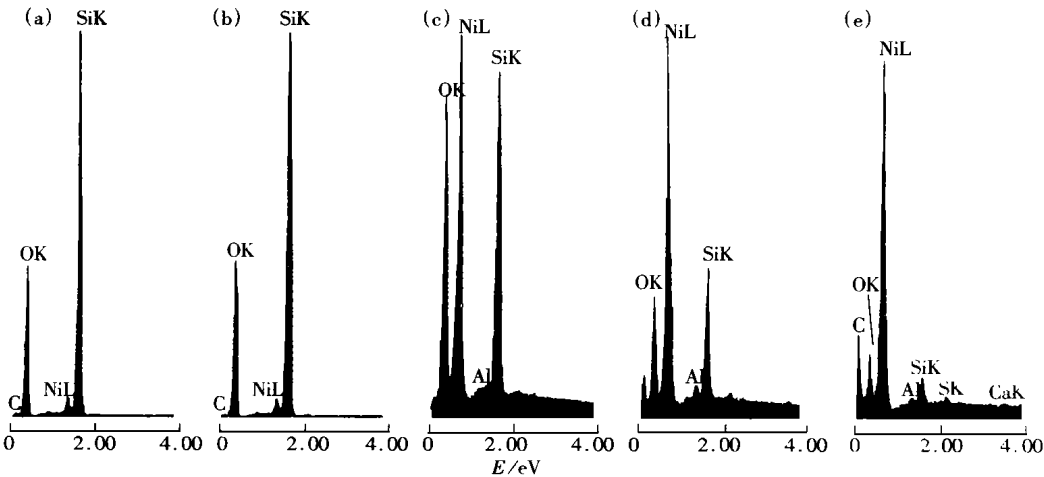


图 2 复合膜横截面的 EPMA 图谱

Fig 2 EPMA pattern of the composite membrane

2.2 气体渗透特性

气体渗透特性测定是在自装的气体流动系统上进行. 图3(a)和(b)分别示出合成 1 次和 3 次的分子筛膜气体渗透测定结果. 从图3(a)看, 所有气体渗透率(F)随压力增加而增加, 但它们的大小不同, 其顺序是 $F(\text{H}_2) \gg F(\text{N}_2) \gg F(\text{CO}_2) \gg F(\text{O}_2)$. 图 3(b)和(a)不同, F 已不随压力改变, 而且, 它们的大小也发生变化, 即: $F(\text{H}_2) \gg F(\text{O}_2) \gg F(\text{N}_2) \gg F(\text{CO}_2)$.

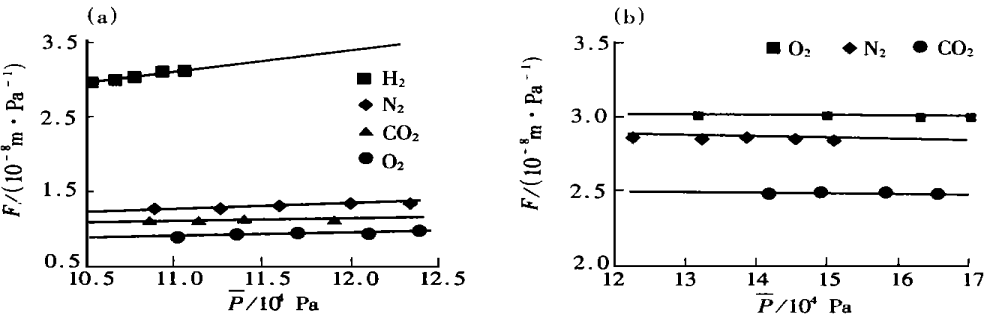


图 3 分子筛膜的气体渗透率与压力关系
Fig. 3 Correlation of the permeability with the mean pressure
(a) 样品 1; (b) 样品 3

表 1 列出不同合成次数分子筛膜的 F 值和选择性. 可以看到, F 随合成次数呈不同程度降低, 选择性以不同程度提高. 对于 3 次合成的分子筛膜, H_2 对所有气体的选择性因子均超过 Knudsen 扩散理论值, 但是, 超过的百分数却各不相同, H_2 对 O_2 , N_2 , CO_2 的分离因子分别超过 Knudsen 扩散理论值 20%, 8% 和 9%. 这些结果表明气体传递机制随膜合成次数发生了变化.

表 1 25 ℃下气体通过膜的渗透率 (F) 和选择性

Tah 1 Pemeability and selectivity of the ZSM-5 membranes for gases at 25 ℃

样品	合成次数	膜厚度 μm	$F/(\times 10^{-8} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1})$				$F(\text{H}_2)$	$F(\text{H}_2)$	$F(\text{H}_2)$
			H_2	N_2	O_2	CO_2	$F(\text{N}_2)$	$F(\text{O}_2)$	$F(\text{CO}_2)$
1	1	10	262.9	116.6	98.65	114.6	2.25	2.66	2.29
2	2	20	3.993	1.304	1.261	1.529	3.06	3.17	2.61
3	3	25	1.289	0.288	0.302	0.251	4.48 (3.74) ¹⁾	4.27 (4.0)	5.13 (4.69)

1) 括号内数值为 Knudsen 扩散理论值

通常, 气体通过多孔膜包含 Knudsen 和 Poiseuille 两种流动, 气体渗透率可表示为

$$F = C_K + C_P P m = \frac{f}{A \cdot \Delta P}$$

C_K 是 Knudsen 扩散因子, C_P 是 Poiseuille 流动因子, ΔP 是膜两侧的压力差, f 是气体通量, A 是膜的有效面积. 当气体自由程远小于孔半径时, 气体传递是 Poiseuille 流动控制, F 与 P 成正比, 与气体的粘度成反比; 当气体自由程远大于孔半径时, 气体传递是 Knudsen 扩散控制, F 与 P 无关, 而与 $\sqrt{m}$ 成反比. 表 2 是这些气体的物理常数. 显然, 上述测定结果表明, 气体通过 1 次合成膜是 Poiseuille 流动, 它们的 F 不仅随 P 增加, 而

且与粘度成一定的反比关系. 这说明, 尽管采用预吸附工艺, 1 次合成仍难于形成致密的膜, 晶间孔仍较大.

表 2 气体的物理常数
Tab 2 Physical parameters of gases

气体	H ₂	CO ₂	O ₂	N ₂
分子动力直径/nm	0.289	0.33	0.346	0.364
相对分子质量	2	44	32	28
粘度/10 ⁻⁷ Pa ¹⁾	880	1.463	2.026	1.766

1) Values at 20 °C

对于合成 3 次的膜, F 不随 P 而改变, 而且选择因子超过了 Knudsen 扩散理论值, 表明了分子筛膜比较致密, 晶间孔相当小. 更有意义的是, H_2 对 N_2 的选择因子超过 Knudsen 扩散理论值最多, CO_2 和 O_2 的次之, 这种倾向和它们分子大小顺序有一定相似性, 即分子动力学直径越大, 传递阻力也越大. 这意味着晶间孔的孔隙率很低, 其传递通量很小甚至可忽略, 气体通过这种膜主要由分子筛晶孔透过, 晶孔尺寸的几何筛分效应对气体传递起主导作用. CO_2 和 O_2 的选择渗透特性进一步说明这种膜的分子筛分特性. O_2 分子的动力学直径比 CO_2 的大, 可是它们的选择渗透因子超出 Knudsen 扩散理论值的百分率几乎相同, 甚至 CO_2 的还稍大, 这应归因于它们酸性的差异. CO_2 是酸性气体, 通过 Na-ZSM-5 分子筛孔道时, 与孔道中的钠有一定的吸附作用, 传递阻力要比 O_2 分子大一些. 这种表面作用正是分子筛分效应的重要特性之一.

参考文献:

[1] GEUS E R, den EXTER M J, BEKKUM H V. Synthesis and characterization of zeolite (MF1) membranes on porous ceramic support [J] . J Chem Soc Faraday Trans 1992 (88): 3010.

[2] JIA M D, CHEN B, NOBLE R D, et al. Ceramic-zeolite composite membranes and their application for separation of vapor/gas mixtures [J] . J Memb Sci, 1994 (90): 1.

[3] KUSAKABE K, YONESHIGE S, MURATA A. Morphology and gas permeance of ZSM-5 type zeolite membrane formed on a porous α -alumina support tube [J] . J Memb Sci, 1996 (116): 39.

[4] 李玉光, 沈勇. ZSM-5 分子筛膜的制备和表征 [J] . 中山大学学报 (自然科学版), 1997, 36 (4): 57.

Molecular Sieving Properties of ZSM-5 Zeolite Membranes

^{*}
LI Yu-guang , PENG Chang-gen, JIANG Wei-zhong

Abstract: ZSM-5 zeolite membrane on the outer surface of porous stainless-steel substrate tubes was prepared by pre-adsorbing sol and repeatedly crystallization. SEM results indicate that the membrane is a dense layer in a fashion of crystalline intergrowth, and with a thickness of 25 μ m. The permeabilities of H_2 , N_2 , O_2 , and CO_2 through the membrane were 12.89, 2.88, 3.02, and $2.51 \times 10^{-9} m^3 \cdot m^{-2} \cdot s^{-1} \cdot Pa^{-1}$, respectively. The ideal selectivities of H_2 to N_2 , O_2 , and CO_2 were 4.48, 4.27 and 5.13, respectively, which all were over the theory values of Knudsen diffusion. The difference of the ideal selectivities indicates the molecular sieving properties of the membrane.

Keywords: inorganic membrane; zeolite membrane; membrane reactor